

Adsorpsi Timbal, Kadmium, dan Pewarna Sintetik Kongo Merah pada Hidroksiapatit dari Tulang Ikan Tuna

Grace Putri Dapamanis¹, Audy Denny Wuntu^{1*}, Edi Suryanto¹

¹Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Sam Ratulangi, Manado,

*Email korespondensi: wuntudenny@unsrat.ac.id

ABSTRAK

Hidroksiapatit (HAp) merupakan material biokeramik yang memiliki kemampuan adsorpsi tinggi terhadap berbagai jenis kontaminan. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui kapasitas adsorpsi HAp yang disintesis dari tulang ikan tuna terhadap ion logam berat timbal dan kadmium, serta pewarna sintetik kongo merah, dan menentukan model isoterm adsorpsi yang paling sesuai berdasarkan data eksperimen. Karakterisasi struktur HAp dilakukan menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) dan *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FT-IR) untuk mengidentifikasi fasa kristal dan gugus fungsi. Uji adsorpsi dilakukan dengan variasi konsentrasi larutan untuk memperoleh data isoterm adsorpsi. Data dianalisis menggunakan model Langmuir dan Freundlich. Hasil menunjukkan bahwa kapasitas adsorpsi maksimum ($q_{\max}$) tertinggi diperoleh kongo merah sebesar 3,44947 mg/g, diikuti kadmium sebesar 0,09991 mg/g, dan timbal sebesar 0,02034 mg/g. berdasarkan nilai koefisien determinasi (R^2), model isoterm Freundlich paling sesuai untuk adsorpsi kongo merah dan kadmium, menunjukkan permukaan adsorben yang heterogen. Sedangkan, adsorpsi timbal tidak sesuai dengan kedua model. Hasil ini menunjukkan bahwa HAp dari tulang ikan tuna berpotensi sebagai adsorben untuk pengolahan limbah cair yang mengandung kadmium dan kongo merah, namun kurang efektif untuk timbal tanpa modifikasi lebih lanjut.

Kata kunci: hidroksiapatit, adsorpsi, logam berat, kongo merah, isoterm adsorpsi.

ABSTRACT

Hydroxyapatite (HAp) is a bioceramic material that has high adsorption ability to various types of contaminants. This study aims to determine the adsorption capacity of HAp synthesized from tuna fish bones on lead and cadmium heavy metal ions, as well as synthetic congo red dye, and determine the most suitable adsorption isotherm model based on experimental data. Structure characterization. HAp was characterized using X-Ray Diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) to identify the crystal phase and functional groups. Adsorption tests were conducted with variations in solution concentration to obtain adsorption isotherm data. The data were analyzed using Langmuir and Freundlich models. The results showed that the highest maximum adsorption capacity ($q_{\max}$) was obtained by congo red at 3.4497 mg/g, followed by cadmium at 0.09991 mg/g, and lead at 0.02034 mg/g. Based on the coefficient of determination (R^2) value, the Freundlich isotherm model was most suitable for the adsorption of congo red and cadmium, indicating a heterogeneous adsorbent surface. However, lead adsorption did not fit either model. These results indicate that HAp from tuna fish bones has potential as an adsorbent for treating liquid waste containing cadmium and congo red, but is less effective for lead without further modification.

Keywords: hydroxyapatite, adsorption, heavy metal, congo red, adsorption isotherm.

PENDAHULUAN

Perkembangan industri yang pesat menghasilkan dampak yang menguntungkan bagi kehidupan manusia dan juga menghasilkan dampak negatif terhadap lingkungan (Arifa & Ratnawati, 2023). Pencemaran lingkungan oleh logam berat dan pewarna sintetik telah menjadi masalah global yang serius (Yusuf dkk., 2023). Logam berat adalah zat beracun yang memiliki kemampuan untuk merusak organisme. Pencemaran logam dapat berasal dari pertambangan, peleburan, dan limbah domestik. Logam berat yang sering mengkontaminasi lingkungan adalah timbal (Pb) dan kadmium (Cd). Pb dan Cd ketika memasuki perairan tidak dapat dihancurkan oleh organisme hidup dan dapat

mengendap di dasar perairan membentuk senyawa kompleks karena sifatnya yang toksik (Saragih dkk., 2025). Selain itu dapat terakumulasi dalam tubuh makhluk hidup termasuk manusia melalui rantai makanan. Akumulasi logam berat menyebabkan berbagai masalah kesehatan yang serius, seperti kerusakan ginjal, gangguan saraf, dan kanker (Malebary, 2023).

Pewarna sintetis, yang banyak digunakan dalam industri tekstil, kertas, dan makanan juga menjadi perhatian utama karena dapat mencemari perairan dan tanah. Beberapa jenis pewarna sintetis bersifat karsinogenik dan sulit terurai (Achyani, 2023). Pewarna sintetis yang banyak digunakan dalam industri tekstil adalah zat warna golongan azo yang salah satunya kongo merah (CR) (Rani, 2016). Akan tetapi, apabila limbah zat warna CR dibuang ke lingkungan khususnya perairan tanpa mendapatkan penanganan yang sesuai akan mengakibatkan pencemaran lingkungan, karena zat warna CR bersifat toksik, karsinogenik, dan mutagen (Asses dkk., 2018) sehingga menyebabkan kerusakan ekosistem perairan dan mengancam kelestarian serta keselamatan makhluk hidup.

Dalam upaya mengatasi permasalahan tersebut, peneliti semakin fokus pada pengembangan material adsorben yang efektif dan ramah lingkungan. Salah satu material yang menjanjikan adalah hidroksiapatit (HAp) (Balasooriya dkk., 2022). HAp merupakan mineral alami yang menjadi komponen utama tulang dan gigi (Yusuf dkk., 2024). Struktur kristal HAp yang unik, dengan luas permukaan yang besar dan kemampuan berikatan ion yang kuat, membuatnya sangat efektif dalam mengadsorpsi berbagai jenis polutan, termasuk logam berat dan pewarna sintetis (Sumadi, 2022).

Limbah tulang ikan tuna, yang selama ini sering dianggap sebagai limbah tanpa nilai ternyata menyimpan potensi besar sebagai sumber HAp alami (Umar dkk., 2022). Dengan memanfaatkan tulang ikan tuna sebagai bahan baku, tidak hanya mengurangi limbah perikanan, tetapi juga memperoleh material adsorben yang bernilai tinggi dan ramah lingkungan (Rahmatika dkk., 2023).

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui kapasitas adsorpsi hidroksiapatit (HAp) yang disintesis dari tulang ikan tuna terhadap ion logam berat timbal dan kadmium, dan pewarna sintetis kongo merah, serta menentukan model isoterm adsorpsi yang paling sesuai berdasarkan data eksperimen.

BAHAN DAN METODE

Limbah tulang ikan tuna diambil dari pabrik pengolahan ikan di kota Bitung, Sulawesi Utara. Bahan-bahan kimia yang digunakan yaitu akuades, serbuk CR, kertas saring, HNO_3 0,15%, larutan standar Pb dan Cd 1000 mg/L.

Preparasi dan kalsinasi

Tulang ikan tuna dibersihkan terlebih dahulu, kemudian dipotong kecil-kecil dan direbus selama 2 jam. Tulang ikan dibersihkan lagi dari jaringan lunak yang masih menempel, lalu dikeringkan menggunakan oven pada suhu 100°C . Setelah kering, selanjutnya diblender hingga menjadi tepung, tepung tulang selanjutnya dikalsinasi pada suhu 900°C selama 5 jam. Kemudian dihaluskan menggunakan lumpang dan alu, selanjutnya diayak dengan ayakan 70 mesh.

Pembuatan larutan ion logam

Larutan standar Pb 1000 mg/L masing-masing sebanyak 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3 mL dipipet dan dimasukkan ke dalam labu ukur 50 mL. untuk larutan standar Cd 1000 mg/L, dipipet masing-masing sebanyak 0,015; 0,03; 0,045; 0,06; 0,075; 0,09 mL ke dalam labu ukur 50 mL. setelah itu, ditambahkan HNO_3 0,15% ke masing-masing labu ukur sampai pada tanda tera dan dihomogenkan.

Pengujian adsorpsi ion logam

Metode pengujian adsorpsi logam Pb dan Cd mengacu pada SNI 6989.16-2009 dan SNI 3544:2015. Sebanyak 0,025 g HAp ditimbang dan dimasukkan ke dalam 6 buah Erlenmeyer untuk pengujian adsorpsi logam Pb, sedangkan untuk pengujian adsorpsi logam kadmium, ditimbang sebanyak 0,1 g dan dimasukkan ke dalam 6 buah Erlenmeyer. Selanjutnya sebanyak 20 mL larutan

logam dengan konsentrasi yang ditentukan ditambahkan ke masing-masing Erlenmeyer. Campuran tersebut dihomogenkan menggunakan *shaker* pada kecepatan 150 rpm (putaran per menit) selama 2 jam. Setelah homogen, larutan disaring dan filtrat yang dihasilkan dianalisis untuk menentukan konsentrasi logam sisa menggunakan AAS. Data konsentrasi hasil pengukuran selanjutnya dianalisis dengan menggunakan model isoterm adsorpsi untuk menggambarkan mekanisme interaksi antara zat terlarut dengan adsorben.

Pembuatan larutan standar kongo merah

Sebanyak 0,0125 g pewarna sintetik CR ditimbang dan dimasukkan ke dalam labu ukur 250 mL, kemudian ditambahkan akuades hingga tanda tera, sehingga diperoleh larutan induk dengan konsentrasi 50 ppm. Setelah itu, larutan tersebut dianalisis untuk mengukur absorbansinya pada panjang gelombang 500 nm. Selanjutnya, larutan CR 50 ppm dipipet sebanyak 4; 8; 12; 16; 20 mL ke dalam labu ukur 50 mL, kemudian ditambahkan akuades hingga mencapai tanda tera. Dengan demikian, diperoleh larutan standar CR dengan konsentrasi 4; 8; 12; 16; 20 ppm. Larutan standar tersebut kemudian diukur absorbansinya pada panjang gelombang 500 nm

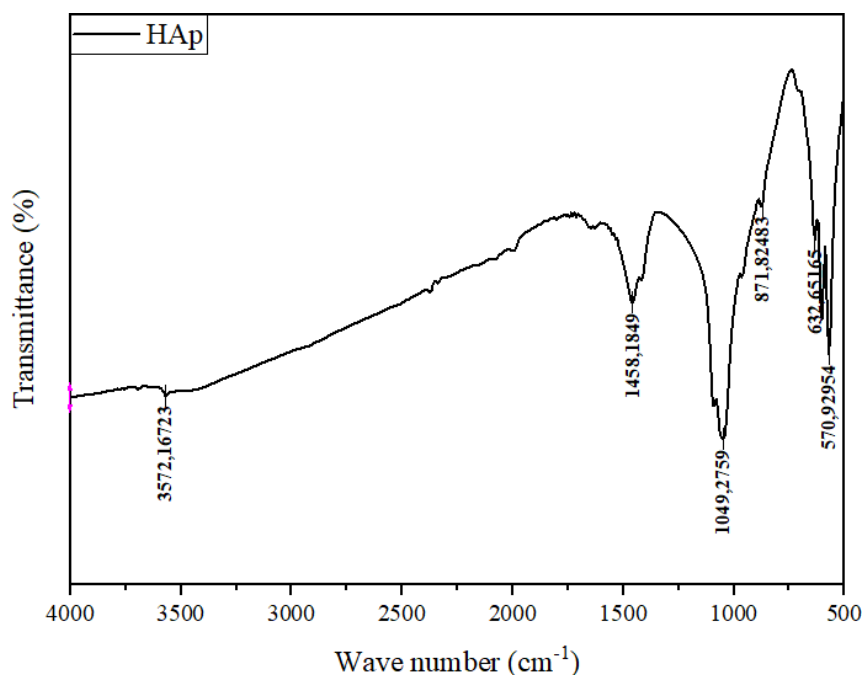
Pengujian adsorpsi kongo merah

Sebanyak 0,1 g HAp dimasukkan ke dalam botol vial yang telah berisi larutan standar kongo merah 20 mL dengan konsentrasi 4; 8; 12; 16; 20 ppm. Selanjutnya, botol vial tersebut dimasukkan ke dalam dalam box reaktor selama 2 jam untuk proses adsorpsi. Setelah proses adsorpsi selesai, masing-masing larutan diambil dan disentrifugasi untuk memisahkan endapan HAp dengan supernatan. Konsentrasi zat warna yang tersisa dalam supernatant kemudian diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 500 nm. Data konsentrasi hasil pengukuran selanjutnya dianalisis dengan menggunakan model isoterm adsorpsi untuk menggambarkan mekanisme interaksi antara zat terlarut dengan adsorben.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi FT-IR

Karakterisasi FT-IR terhadap HAp hasil sintesis menunjukkan keberadaan gugus fungsi khas yang mengindikasikan terbentuknya struktur HAp. Puncak serapan pada 3572 cm^{-1} dan 632 cm^{-1} masing-masing mengindikasikan getaran regangan dan tekuk dari gugus OH^- , yang merupakan ciri utama HAp. Keberadaan gugus PO_4^{3-} ditunjukkan oleh puncak kuat pada 1049 cm^{-1} (regangan asimetris P-O), serta puncak pada 570 dan 603 cm^{-1} (tekukan P-O). selain itu puncak pada 871 cm^{-1} mengindikasikan keberadaan gugus HPO_4^{2-} , yang menunjukkan bahwa HAp bersifat non-stoikiometrik, kondisi umum paada HAp berbasis bahan biologis. Puncak pada 1458 cm^{-1} menunjukkan ciri khas terbentuknya karbonat apatit yang lebih menyerupai mineral tulang biologis. Secara keseluruhan, hasil ini mengonfirmasikan terbentuknya HAp dalam sampel yang dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Spektra FT-IR hidroksiapatit

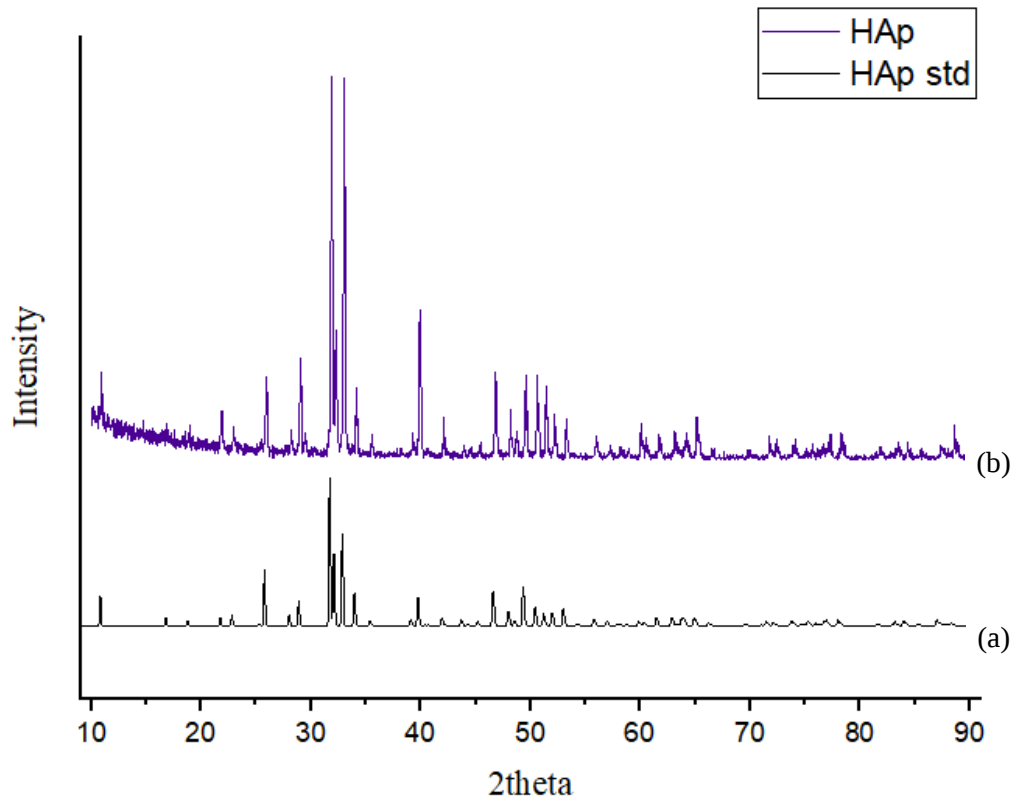
Spektrum FT-IR yang diperoleh menunjukkan keberadaan gugus fosfat (PO_4^{3-}) dan hidroksil (OH^-) yang dominan, sesuai dengan struktur kimia HAp ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). Puncak-puncak khas seperti pada 3572, 1049, 603, dan 570 cm^{-1} mengindikasikan keberadaan gugus-gugus tersebut, menegaskan terbentuknya struktur HAp. Tidak ditemukannya puncak signifikan pada rentang 1400–1500 cm^{-1} menunjukkan tidak adanya kontaminasi karbonat seperti CaCO_3 . Hasil ini mendukung temuan XRD yang menunjukkan fase HAp murni. Ringkasan identifikasi gugus fungsi melalui FT-IR disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Identifikasi gugus fungsi hidroksiapatit berdasarkan spektrum FT-IR

Bilangan Gelombang (cm^{-1})	Gugus Fungsi/Senyawa	Referensi
3572	O-H stretching (gugus hidroksil)	Jamil dkk., 2018
1458	C-O stretching bending (CO_3^{2-})	
1049	P-O asymmetric stretching (PO_4^{3-})	Hossain dkk., 2024
871	HPO_4^{2-} bending (hidrogen fosfat)	
632	O-H libration (tekuk hidroksil)	Jamil dkk., 2018
601, 570	P-O bending (PO_4^{3-})	Hosain dkk., 2024

Karakterisasi XRD

Analisis XRD menunjukkan bahwa sampel HAp hasil sintesis dari tulang ikan tuna memiliki pola difraksi yang sesuai dengan standar JCPDS No. 09-0432, dengan puncak-puncak khas pada 2θ sekitar 25,9°, 28,9°, 31,7°, 32,2°, 33,1°, 39,9°, 46,7°, dan 49,5°. Puncak-puncak ini mengindikasikan struktur kristal heksagonal khas HAp. Tidak terdeteksinya puncak dari fasa lain seperti β -TCP atau CaCO_3 menegaskan kemurnian fasa HAp. Hasil ini menunjukkan bahwa proses sintesis berhasil menghasilkan HAp murni dengan struktur kristal yang baik dan potensi aplikasi sebagai biokeramik berkualitas tinggi. Hasil XRD dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Difaktogrm XRD dari (a) hidroksiapatit standar; (b) hidroksiapatit tulang ikan tuna

Penentuan model isoterm adsorpsi

Model isoterm adsorpsi digunakan untuk memahami karakteristik interaksi antara adsorbat dan adsorben pada kondisi setimbang. Dua model yang dianalisis adalah Langmuir dan Freundlich. Hasil evaluasi menunjukkan bahwa pemodelan isoterm mengikuti pendekatan linear berdasarkan hubungan C_e vs. C_e/q_e (Langmuir) dan $\log C_e$ vs. $\log q_e$ (Freundlich). Model Langmuir mengindikasikan adsorpsi monolayer pada permukaan homogen, sedangkan model Freundlich mencerminkan permukaan heterogen dengan kemungkinan adsorpsi multilayer. Pemilihan model terbaik didasarkan pada nilai koefisien determinasi (R^2) yang ditunjukkan pada Tabel 2, sehingga dapat disimpulkan model yang paling menggambarkan perilaku adsorpsi dalam sistem ini.

Tabel 2. Data perhitungan isoterm adsorpsi oleh hidroksiapatit

Sampel	Langmuir			Freundlich		
	K_L (L/mg)	q_{max} (mg/g)	R^2	K_F (L/mg)	$1/n$	R^2
CR	1,3549056	3,44947	0,314	0,2724	0,6829	0,8157
Pb	-3587,618	0,02034	0,8013	0,17664	0,8492	0,6373
Cd	59,1642	0,09991	0,8263	0,06224	0,5095	0,8694

Hasil analisis isoterm menunjukkan bahwa adsorpsi CR lebih sesuai mengikuti model Freundlich ($R^2 = 0,8157$), mengindikasikan proses adsorpsi pada permukaan HAp yang heterogen dan memungkinkan pembentukan multilayer. Hal ini didukung oleh struktur aromatik besar CR serta kemampuan membentuk interaksi elektrostatik, hidrogen, dan π - π stacking dengan situs aktif yang bervariasi pada permukaan HAp. Adsorpsi Pb, model Langmuir menghasilkan $q_{max} = 0,02034$ mg/g dengan K_L negatif yang menandakan afinitas Pb terhadap HAp sangat lemah dan hubungan linear tidak terpenuhi. Model Freundlich juga tidak sesuai dengan n bernilai negatif, yang secara teoritis tidak valid. Nilai q_e yang rendah dan tidak stabil mengindikasikan bahwa HAp tidak efektif dalam mengadsorpsi Pb tanpa modifikasi yang perlu adanya aktivasi atau peningkatan luas permukaan HAp untuk meningkatkan kinerja HAp terhadap Pb. Untuk Cd, kedua model menunjukkan kecocokan yang relatif baik, namun

nilai R^2 sedikit lebih tinggi pada model Freundlich ($R^2 = 0,8694$), menunjukkan adanya adsorpsi pada permukaan yang tidak sepenuhnya homogen. Secara keseluruhan, perbedaan model adsorpsi yang paling sesuai untuk masing-masing adsorbat mencerminkan pengaruh struktur kimia adsorbat dan sifat permukaan HAp, serta kompleksitas mekanisme interaksi yang terjadi.

KESIMPULAN

Kapasitas adsorpsi HAp terhadap logam berat Pb, kadmium, dan zat warna CR berbeda-beda tergantung pada sifat kimia adsorbatnya. Nilai kapasitas maksimum adsorpsi ($Q_{\max}$) tertinggi diperoleh oleh CR sebesar 3,44947 mg/g, diikuti Cd sebesar 0,09991 mg/g, dan Pb sebesar 0,02034 mg/g, sebagaimana ditentukan melalui model Langmuir. Hal ini menunjukkan bahwa HAp dari tulang ikan tuna memiliki kemampuan adsorpsi paling besar terhadap molekul organik berstruktur aromatik seperti CR.

Analisis model isoterm adsorpsi, data eksperimen menunjukkan bahwa adsorpsi CR dan Cd paling sesuai mengikuti model Freundlich dengan nilai koefisiensi determinasi (R^2) masing-masing sebesar 0,9017 dan 0,8694, yang mengindikasikan terjadinya adsorpsi pada permukaan heterogen secara multilayer. Adsorpsi logam Pb lebih cocok mengikuti model Langmuir dengan nilai R^2 sebesar 0,8013, namun menghasilkan nilai K_L -3587,618 L/mg yang secara termodinamika tidak valid. Hal ini mengindikasikan bahwa asumsi permukaan homogen dan pembentukan monolayer tidak sesuai menggambarkan mekanisme adsorpsi Pb.

DAFTAR PUSTAKA

- Achyani, R. 2023. *Ekotoksikologi Perairan. Banda Aceh dan Tarakan*. Syah Kuala University Press dan Universitas Borneo Tarakan.
- Amelia, H., Fitria, R., & Sunardi, S. 2023. Kajian isoterm adsorpsi metilen biru pada biochar kulit sagu (metraxydon sagu). *Jurnal Sains dan Teknologi*, 6(1), 135-142.
- Aminu, A., Ayuba, I.M., & Ndahi, N.P. 2020. Adsorption isotherm and kinetics studies of congo red dye using groundnut shell active carbon. *Journal of Physical Chemistry*, 10(4), 95-108.
- Anwar, A., Kanwal, Q., Akbar, S., Munawar, A., Durrani, A., & Farooq, M.H. 2017. Synthesis and characterization of pure and nanosized hydroxyapatite bioceramics. *De Gruyter*, 6(2), 149-157.
- Arifa, A.N., & Ratnawati, D. 2023. Analisis dampak sosial tahu terhadap kualitas air di desa sidomulyo kecamatan pungkur. *Jurnal Social Pedagogy*, 4(2), 117-130.
- Asses, N., Ayed, L., Hikri, N., & Hamdi, M. 2018. Congo red decolorization and detoxification by aspergillus nige: removal mechanisms and dye degradation pathway. *Biomed Research*, (7), 1-9.
- Balasoorya, I.L., Chen, J., Gedara, S.M.K., Han, Y., & Wickramaratne, M.N. 2022. Application of nano hydroxyapatite as adsorbents. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute*, 12(2022), 1-24.
- Haruda, M.S., Fadli, A., & Yenti, S.R. 2016. Pengaruh pH dan waktu reaksi pada sintesis hidroksiapatit dari tulang sapi dengan metode presipitasi. *Jurnal Online Mahasiswa Fakultas Teknik Universitas Riau*, 3(1), 1-7.
- Hossain, Md.S., Tarannum, S., Kawsar, Md., Bahadur, N.M., & Ahmed, S. 2024. Synthesis of pure and cd-doped hydroxyapatite for the photo-catalytic degradation of amoxicillin and ciprofloxacin: crystallographic characterization using xrd. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 3(2024), 1-10.
- Jamil, M., Elouatli, B., Khallok, H., Elouahli, A., Gourri, E., Ezzahmouly, M., Abida, F., & Hatim Z. 2018. silico substituted hydroxyapatite: preparation with solid-state reaction, characterization and dissolution properties. *Journal of Materials and Environmental Science*, 9(8), 2322-2327.
- Malebary, S.J. 2023. Heavy metal toxicity and remediation in human and agricultural systems: an update review. *Advances in Animal and Veterinary Science*, 11(4), 679-694.

- Rahmatika, I.Z., Ramadani, T.A., & Dermawan, D. 2023. Isoterm adsorpsi karbon aktif tulang ikan dalam penurunan konsentrasi metilen biru. *Conference Proceeding on Waste Treatment Technology*, 6(1), 207-210.
- Rani, S. 2016. Effect of dyes on different types of fabrics. *International Journal of Science and Research*, 5(10), 939-942.
- Saragih, R.S., Manik, R.R.D.S., & Siburian, D.T.E. 2025. Studi logam berat tembaga, timbal kromium, kadmium dan seng pada akar mangrove rhizophora apiculata di desa bagan asahan baru kecamatan tanjung balai kabupaten asahan provinsi sumatera utara. *Journal of Research and Publication Innovation*, 3(1), 969-974.
- Sumadi. R. 2022. Sintesis dan Karakterisasi Membran Komposit dari Hidroksiapatit Kerang Dara-Kitosan Sebagai Aplikasi Biokomposit. Jambi: Universitas Jambi.
- Tatinting, G.D., Aritonang, H.F., & Wuntu, A.D. 2021. Sintesis nanopartikel Fe_3O_4 -polietilen glikol (peg) 6000 dari pasir besi pantai hais sebagai adsorben logam kadmium (cd). *Chemistry Progress*, 14(2), 131-137.
- Towoliu, A.M.V., Aritonang, H.F., & Wuntu, A.D. 2024. Sintesis grafena oksida dari sekam padi sebagai adsorben ion logam berat (pb, cd, dan sn). *Chemistry Progress*, 17(1), 32-39.
- Umar, A., Mokolensang, J. F., Monijung, R. D., Lumenta, C., Sambali, H., & Sinjal, C.A.L. 2022. Penggunaan limbah ikan tuna sebagai sumber protein untuk pertumbuhan dan kelangsungan hidup ikan nila salin, *oreochromis niloticus*. *Budidaya Perairan*, 10(2), 254-262.
- Yusuf, W.A., Wihardjaka, A., Susilawati, H.L., Dewi, T., Noor, M., Utami, S.N.H., Husaini, M., & Akbar, A.R.M. 2023. Kerusakan dan Pencemaran Lingkungan Pertanian. Yogyakarta: UGM Press.
- Yusuf, Y., Khasanah, D.U., Syafaat, F.Y., Pawarangan, I., Sari, M., Mawuntu, V.J., & Rizkayanti, Y. 2024. Hidroksiapatit berbahan dasar biogenik. Yogyakarta: UGM Press.